

First Hit

Generate Collection

Print

L4: Entry 88 of 102

File: JPAB

Sep 2, 1998

PUB-NO: JP410231116A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10231116 A  
TITLE: PRODUCTION OF HYDROPHOBIC AEROGEL

PUBN-DATE: September 2, 1998

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SONODA, KENJI  
YOKOYAMA, MASARU  
YOKOGAWA, HIROSHI  
TSUBAKI, KENJI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

APPL-NO: JP09348778

APPL-DATE: December 18, 1997

INT-CL (IPC): C01 B 33/159; C08 G 77/32; C08 J 3/02

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently obtain a hydrophobic aerogel excellent in light-transmissibility and heat-insulating properties, by producing a sol from a water-glass solution at a reduced pH level, transforming the sol into a gel-like compound, substituting an organic solvent, for water in the gel-like compound, reacting the gel-like compound with a hydrophobicizing agent, having a functional group reactive with silanol group and hydrophobic group, in the liquid phase, and drying the resultant gel-like compound under supercritical conditions.

SOLUTION: This method comprises reducing pH of a water-glass solution by use of a gelatinizer (e.g. inorganic acid such as sulfuric acid, or organic acid such as oxalic acid) or acid ion exchange resin, e.g. wherein the water-glass solution is passed through the ion exchange resin packed in a column to remove alkaline metal (s); transforming the sol, produced from the water-glass solution at a pH level reduced by the above step, into the gel by, e.g. heating the sol, or heating it in a poor solvent such as xylene; and reacting a hydrophobicizing agent having a functional group (e.g. halogen) and hydrophobic group (e.g. alkyl), e.g. hexamethyldisilazane, with the gel.

COPYRIGHT: (C)1998, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-231116

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号

C 0 1 B 33/159

C 0 8 G 77/32

// C 0 8 J 3/02

F I

C 0 1 B 33/159

C 0 8 G 77/32

C 0 8 J 3/02

Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-348778

(22) 出願日 平成9年(1997)12月18日

(31) 優先権主張番号 特願平8-342176

(32) 優先日 平8(1996)12月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(72) 発明者 國田 健二

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72) 発明者 横山 勝

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72) 発明者 横川 弘

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 成示 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 疎水性エアロゲルの製法

(57) 【要約】

【課題】 水分の吸着に起因する透光性や断熱性の経時的な劣化が防止された疎水性エアロゲルを、効率良く作製することができる疎水性エアロゲルの製法を提供する。

【解決手段】 水ガラス溶液のpH値を低下させてゾルを作製し、このゾルをゲル化させてゲル状化合物を作製した後、このゲル状化合物中の水分を有機溶媒により置換して、シラノール基に対して反応する官能基と疎水基とを有する疎水化処理剤を上記ゲル状化合物と液相中で反応させ、上記ゲル状化合物を超臨界乾燥する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水ガラス溶液のpH値を低下させてゾルを作製し、このゾルをゲル化させてゲル状化合物を作製した後、このゲル状化合物中の水分を有機溶媒により置換して、シラノール基に対して反応する官能基と疎水基とを有する疎水化処理剤を上記ゲル状化合物と液相中で反応させ、上記ゲル状化合物を超臨界乾燥することを特徴とする疎水性エアロゲルの製法。

【請求項2】 水ガラス溶液中にpH値を低下させるゲル化剤を添加することでゾルを作製することを特徴とする請求項1記載の疎水性エアロゲルの製法。

【請求項3】 水ガラス溶液中のアルカリ金属イオンを除去することでpH値を低下させてゾルを作製することを特徴とする請求項1記載の疎水性エアロゲルの製法。

【請求項4】 水ガラス溶液中のアルカリ金属イオンを酸イオン交換樹脂を用いて除去することを特徴とする請求項3記載の疎水性エアロゲルの製法。

【請求項5】 上記ゾルを加熱することでゲル化させて上記ゲル状化合物を得ることを特徴とする請求項1乃至請求項4いずれか記載の疎水性エアロゲルの製法。

【請求項6】 上記ゾルを貧溶媒中でゲル化させて上記ゲル状化合物を得ることを特徴とする請求項1乃至請求項4いずれか記載の疎水性エアロゲルの製法。

【請求項7】 上記疎水化処理剤におけるシラノール基に対して反応する官能基が、ハロゲン、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、アルコキシ基、及び水酸基からなる群の中から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1乃至請求項6いずれか記載の疎水性エアロゲルの製法。

【請求項8】 上記疎水化処理剤における疎水基が、アルキル基、フェニル基、及びそれらのフッ化物からなる群の中から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1乃至請求項7いずれか記載の疎水性エアロゲルの製法。

【請求項9】 上記疎水化処理剤が有機シラン化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項8いずれか記載の疎水性エアロゲルの製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、疎水性エアロゲルの製法に関し、詳しくは多孔質材料に特有の断熱性等の機能や透光性を有し、かつ疎水性に優れたシリカエアロゲルを製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】透光性を有する断熱材料として有用なエアロゲルの製法として、米国特許第4402927号、米国特許第4432956号、米国特許第4610863号に開示されているように、アルコキシシラン（別にシリコンアルコキシド、アルキルシリケートとも称する）を加水分解し、縮重合して得られるゲル状化合物を

分散媒の存在下で、この分散媒の臨界点以上の超臨界条件で乾燥（超臨界乾燥）する方法がある。これらの方法において、超臨界乾燥時の分散媒として二酸化炭素やエタノール等の有機溶媒が用いられているが、二酸化炭素を分散媒として超臨界乾燥することにより得られたエアロゲルは表面にシラノール基を有しているために吸湿性が発現し、雰囲気中の水分を吸着する。さらに、吸着した水によって親水性の高いシラノール基を形成し、雰囲気中の水分を経時とともに吸着する。また、エタノール等の有機溶媒を分散媒として超臨界乾燥することにより得られたエアロゲルについては、表面にアルコキシ基を有しているために超臨界乾燥直後は疎水性を有しているものの、このアルコキシ基は経時的に雰囲気中の水分により加水分解され、その結果表面にシラノール基を形成するため、同様に雰囲気中の水分を吸着するようになる。このことによって、エアロゲルは、その透光性や断熱性等の光学的、熱的な特性が低下し、さらに、この水分の吸着に起因する収縮に伴って寸法の変化や割れが生じ、その結果、品質、性能の劣化を招き、実用性に欠ける点で問題があった。

【0003】また、アルコキシシランを出発原料とするエアロゲルの製法では、アルコキシシランを水、触媒とアルコール等の有機溶媒中で混合して加水分解し、さらに宿重合させることによりゾル状態を経てゲル状化合物の作製が行われるものであるが、この場合、溶媒として用いるアルコール等の有機溶媒は揮発性が高いために、得られたゲル状化合物を空気中等にさらすと短時間のうちにゲル状化合物に含まれる有機溶媒が揮発してしまい、超臨界乾燥を行う以前に割れたり、収縮しやすいものであった。このことは、ゾル調製工程、ゲル化工程、及びゲル状化合物の養生工程で特に顕著な問題であった。その結果、超臨界乾燥後に得られるエアロゲルは良品の歩留りが低くなるという問題点があった。アルコール等の有機溶媒を揮発させないためには、ゾルを調製する時点から密閉された状態にすることや、あるいは同じ有機溶媒の蒸気で雰囲気を満たすことが必要となる。ここでゲル状化合物を養生する場合、室温～数十℃に加熱しておくことがゲルの構造を強化するのに有効であるが、このように有機溶媒蒸気で雰囲気を満たした状態で加熱することは安全性の面からも好ましくない。

【0004】一方、水ガラスを原料としたエアロゲルの製法が、米国特許第5137927号、特開平2-304299に開示されている。これらの方法では、水ガラス溶液に硫酸等のゲル化剤を混合し、ゲル化寸前のゾルを作製した後に、上記ゲル化寸前のゾルをノズルから噴出させ、噴出直後にゲル化させることによりゲル状化合物を得る。この方法では、水ガラス溶液が短時間の内にゲル化してしまうようなpH値となるまでゲル化剤を混合し、瞬時にゲル化させてしまうのでゲル状化合物内のシリカ粒子の粒径や結合構造が不均一となり、最終的に

得られたエアロゲルは透明性に欠けるものであった。また、上記のようなゲル状化合物の作製方法では、ゲル化時間の制御が難しく、装置内でゲル化してしまったり、ノズルがつまるといった問題が生じるものであった。さらに、このエアロゲルの製法においては疎水化処理を施していないため、前述した場合と同様にエアロゲルの疎水性は充分とはいえない。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、水分の吸着に起因する透光性や断熱性の経時的な劣化が防止された疎水性エアロゲルを、効率良く作製することができる疎水性エアロゲルの製法を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の請求項1に係る疎水性エアロゲルの製法は、水ガラス溶液のpH値を低下させてゾルを作製し、このゾルをゲル化させてゲル状化合物を作製した後、このゲル状化合物中の水分を有機溶媒により置換して、シラノール基に対して反応する官能基と疎水基とを有する疎水化処理剤を上記ゲル状化合物と液相中で反応させ、上記ゲル状化合物を超臨界乾燥することを特徴とするものである。

【0007】請求項2に係る疎水性エアロゲルの製法は、請求項1に係る疎水性エアロゲルの製法において、水ガラス溶液中にpH値を低下させるゲル化剤を添加することでゾルを作製することを特徴とするものである。

【0008】請求項3に係る疎水性エアロゲルの製法は、請求項1に係る疎水性エアロゲルの製法において、水ガラス溶液中のアルカリ金属イオンを除去することでpH値を低下させてゾルを作製することを特徴とするものである。

【0009】請求項4に係る疎水性エアロゲルの製法は、請求項3に係る疎水性エアロゲルの製法において、水ガラス溶液中のアルカリ金属イオンを酸イオン交換樹脂を用いて除去することを特徴とするものである。

【0010】請求項5に係る疎水性エアロゲルの製法は、請求項1乃至請求項4いずれかに係る疎水性エアロゲルの製法において、上記ゾルを加熱することでゲル化させて上記ゲル状化合物を得ることを特徴とするものである。

【0011】請求項6に係る疎水性エアロゲルの製法は、請求項1乃至請求項4いずれかに係る疎水性エアロゲルの製法において、上記ゾルを貧溶媒中でゲル化させて上記ゲル状化合物を得ることを特徴とする請求項1乃至請求項4いずれかに記載の疎水性エアロゲルの製法。

【0012】請求項7に係る疎水性エアロゲルの製法は、請求項1乃至請求項6いずれかに係る疎水性エアロゲルの製法において、上記疎水化処理剤におけるシラノ

ール基に対して反応する官能基が、ハロゲン、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、アルコキシル基、及び水酸基からなる群の中から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とするものである。

【0013】請求項8に係る疎水性エアロゲルの製法は、請求項1乃至請求項7いずれかに係る疎水性エアロゲルの製法において、上記疎水化処理剤における疎水基が、アルキル基、フェニル基、及びそれらのフッ化物からなる群の中から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とするものである。

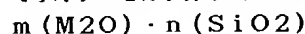
【0014】請求項9に係る疎水性エアロゲルの製法は、請求項1乃至請求項8いずれかに係る疎水性エアロゲルの製法において、上記疎水化処理剤が有機シラン化合物であることを特徴とするものである。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0016】本発明に係る疎水性エアロゲルの製法は、水ガラスを出発原料として用いて、水ガラス溶液のpH値を低下させることによりゾルを作製し、このゾルをゲル化させてゲル状化合物を作製した後、このゲル状化合物中の水分を有機溶媒により置換して、シラノール基に対して反応する官能基と疎水基とを有する疎水化処理剤を上記ゲル状化合物と液相中で反応させ、上記ゲル状化合物を超臨界乾燥するものであって、これにより、水分に起因する透光性や断熱性の経時的な劣化が防止された疎水性エアロゲルを、効率良く且つひびや割れのない状態で作製することができるものである。

【0017】まず、ゲル状化合物の作製過程について説明する。本発明では、出発原料として水ガラスを用いるものであって、この水ガラス溶液としては、ケイ酸アルカリ金属塩水溶液を示すもので、例えばケイ酸ナトリウム水溶液、ケイ酸カリウム水溶液等が挙げられる。ここで水ガラスとは、分子式が下式



(式中のm、nは正の整数を表し、Mはアルカリ金属原子を表す。)で表されるものであり、その規格は「JIS K1408」に示されている。なお、シリカゾルのコロイド溶液もこの水ガラスに含められるものである。また、これらの水ガラス溶液中のシリカ濃度は、特に限定されるものではなく所望する透光性、かさ密度、屈折率、断熱性等の物性により適宜選択すればよいものである。

【0018】上記水ガラス溶液のpH値を低下させる方法としては、ゲル化剤を添加する方法、あるいは酸イオン交換樹脂を用いる方法が挙げられる。前者の場合、使用されるゲル化剤としては、例えば硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸や、シュウ酸、炭酸アンモニウム、酢酸等の有機酸が挙げられるもので、このようなゲル化剤を水ガラス溶液中に添加することによりpH値を低下させる。このとき、上記水ガラス溶液に対するゲル化剤の添加量

は、特に限定されるものではないが、短時間で急激にゲル化することのない安定した状態でゾルが得られるようなpH値となるように、その添加量を適宜調節してpH値を低下させることが望ましい。

【0019】また後者の場合、酸イオン交換樹脂を充填した充填層に水ガラス溶液を通過させてアルカリ金属イオンを除去する方法、あるいは、酸イオン交換樹脂を水ガラス溶液中に混合し、攪拌してアルカリ金属イオンを除去した後にこれらの混合液を濾過するなどして酸イオン交換樹脂を分離する方法が挙げられる。

【0020】上記酸イオン交換樹脂としては、スチレン系、アクリル系、メタクリル系等の酸イオン交換樹脂が挙げられる。上記酸イオン交換樹脂の量は、イオン交換しようとする水ガラス溶液に含まれるアルカリ金属原子を全て水素と交換可能な量に設定する必要がある。すなわち、イオン交換しようとする水ガラス中のアルカリ金属原子のモル数に対して、酸イオン交換樹脂が水素イオンの交換可能なモル数（総交換容量）の比が1以上になるように、酸イオン交換樹脂の量を設定する必要がある。ここで、水ガラス溶液中のアルカリ金属原子のモル数に対する酸イオン交換樹脂のイオン交換可能なモル数の比の上限は特に限定されないが、酸イオン交換樹脂の使用量が多くなるにつれて経済的に不利になるので、このモル比の上限は3である。このモル比の最も好ましい範囲は1~2である。

【0021】上記イオン交換した後のゾルのpHは2~4程度まで下がるので、塩基性物質を添加することが好ましい。上記塩基性物質としては、アンモニア、ピリジン、ヒペリジン等が挙げられる。

【0022】上記ゾルをゲル化させる方法としては、上記ゾルを容器等に入れた状態で加熱する方法、あるいは上記ゾルを貧溶媒中または貧溶媒蒸気中で加熱する等の方法が挙げられる。前者の場合、所望の形状を有する容器中でゲル化させることで所望形状に維持されたゲル状化合物を得ることができ、このゲル状化合物をそのままの形状を保持して超臨界乾燥させることにより、所望形状のエアロゲルを得ることができる。一方、後者の場合、使用する貧溶媒としては、キシレン、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、オイル、シリコンオイル等が挙げられる。このような貧溶媒中に上記ゾルを入れ、室温あるいは加熱下で攪拌しながらゲル化させることにより、ほぼ球状のゲル状化合物を得ることができる。上記攪拌の条件により、すなわち、容器の形状や寸法、攪拌器の形状や寸法、攪拌速度等によってゲル状化合物の粒径が変化する。なかでも、攪拌速度を変えることによって任意の粒径のゲル状化合物を得ることができる。なお、加熱温度は上記ゾルのpH値やシリカ濃度に依存するものであり特に限定されず、室温にて良好なゲル化が可能の場合には必ずしも加熱する必要がない。

【0023】得られたゲル状化合物は水あるいは酸性水

で洗浄し、ゲル状化合物中に含まれるナトリウムなどのアルカリ金属イオン等の電解質を除去するとよい。なお、酸イオン交換樹脂を用いた場合、アルカリ金属イオンは水素イオンに置換されることにより除去されているので、場合によってはこの工程を省略することもできる。

【0024】上述のように、本発明では水ガラスを出発原料として用いて、水ガラス溶液のpH値を低下させてゾルを作製するので、得られたゾルを比較的長時間ゲル化しない安定なものとするができるものであり、また、このゾルは加熱したり又は酸イオン交換樹脂等を用いてアルカリ金属イオンを除去することによりゲル化を促進させて時間を短縮しゲル状化合物とすることができる。しかも、水ガラスを出発原料としていることから必然的に溶媒が水となるためにゾル調製工程やゲル化工程、ゲル状化合物の養生工程において空气中にさらしても短時間のうちに溶媒が揮発してひび割れたり収縮したりしないものである。従って、後の超臨界乾燥後に得られるエアロゲルではひび割れ等を有する不良品が少なくなり、良品の歩留りが向上して生産効率が向上するものである。またゲル状化合物を作製する際のハンドリングも良く、作業性を向上させることができるものである。なお、上記ゾルを作製するにあたっては、得られるゾルの安定性が所望の程度になるように水ガラス溶液のpH値を適宜調製して低下させるとよく、これにより例えば上記ゾルを室温で数秒~数十時間の範囲でゲル化せずに安定化させることも可能となるものである。

【0025】次に、上記ゲル状化合物の疎水化処理過程について説明する。本発明では、シリカ表面に疎水性を付与するために、上記ゲル状化合物中の水分を有機溶媒により置換した後、シラノール基に対して反応する官能基と疎水基とを有する疎水化処理剤を上記ゲル状化合物と液相中で反応させる。詳しく説明すると、上記ゲル状化合物は $(SiO_2)_m$ （式中、 $m$ は正の整数を表す。）で表される骨格とシラノール基とを有するポリマー（以下、これを「原料ポリマー」と称する場合がある。）のゲル状物であって、この原料ポリマーが有するシラノール基の水酸基を疎水化処理剤の疎水基で置換することにより、後述する超臨界乾燥後に得られるシリカエアロゲルは疎水性となって水分を吸着することがなくなり、水分吸着に起因する経時的な特性の低下が防止される。

【0026】この疎水化処理を行うにあたっては、上記ゲル状化合物が含有する水分を予め水分を除去する必要があり、そのためにゲル状化合物中の水分を予め有機溶媒により置換する。すなわち、シラノール基に対する疎水化処理剤の反応を水分により阻害されることなく効率良く行うためである。このとき用いられる有機溶媒としては、特に限定されないが、後述する疎水化処理剤を溶解させるための溶媒を用いることが好ましい。

【0027】上記疎水化処理剤としては、シラノール基に対して反応する官能基と疎水基を有するものであり、シラノール基に対して反応する上記官能基としては、例えば、ハロゲン、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、及びアルコキシシル基が挙げられ、また上記疎水基としては、例えばアルキル基、フェニル基、及びそれらのフッ化物等が挙げられる。上記疎水化処理剤は、上記官能基及び疎水基を、それぞれ1種のみを有してもよいし、2種以上を有してもよい。上記疎水化処理剤の具体例としては、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルジシロキサン、トリメチルクロロシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン等の有機シラン化合物が挙げられ、これ以外にも、酢酸、ギ酸、コハク酸等のカルボン酸や、メチルクロリド等のハロゲン化アルキル等の有機化合物が挙げられる。上記疎水化処理剤には1種又は2種以上を併用して用いてもよい。

【0028】また疎水化処理の手法としては、特に限定されないが、例えば、上記疎水化処理剤を溶媒に溶解させた溶液中にゲル状化合物を浸漬し、混合するなどしてゲル状化合物内に疎水化処理剤を浸透させた後、必要に応じて加熱し疎水化処理反応を行う方法等が挙げられる。疎水化処理時に用いる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、トルエン、ベンゼン、N、N-ジメチルホルムアミド等が挙げられるが、上記疎水化処理剤が容易に溶解し、かつ、ゲル状化合物の含有する溶媒（分散媒）と置換可能なものであれば、上記に限定されるものではない。また、後で超臨界乾燥を行うため、超臨界乾燥の容易な媒体（例えば、メタノール、エタノール、液体二酸化炭素等）と同一種類もしくはそれとの置換が容易なものの方が好ましい。

【0029】この疎水化処理にて用いる疎水化処理剤の使用量としては、ゲル状化合物を構成する原料ポリマー粒子の表面シラノール基の全てに対して充分反応し得るモル数となる量で用いることが好ましい。例えば、重量比で（原料ポリマー）／（疎水化処理剤）＝0.5～1.0程度の範囲が好ましいが、これは、疎水化処理反応を行う溶媒量、温度、時間等や、また、コストと性能の兼ね合い等から選択できるため、限定されない。また、溶媒の使用量としても限定されない。

【0030】上記のようにして疎水化処理したゲル状化合物は、原料ポリマーの有するシラノール基の水酸基を疎水基で置換して疎水化した疎水化変成ポリマーの固形分と分散媒（溶媒）との2相からなるゲルとして得られる。

【0031】次に上記ゲル状化合物を超臨界乾燥する過程について説明する。ここで、超臨界乾燥とは、ゲルに含まれている分散媒（溶媒）の臨界点または臨界点より

も高温高压の雰囲気中で分散媒を徐々に除去する乾燥法である。超臨界乾燥を行う際には、必要に応じて変性ポリマーのゲル中の分散媒を、超臨界乾燥の媒体として用いる分散媒に予め置換しておく。その際、超臨界乾燥の媒体として用いる分散媒は、変性ポリマーのゲル中の分散媒よりも臨界点の低い化合物からなるものを用いることが好ましいが、これに限定されない。例えば、疎水化処理時の溶媒を超臨界乾燥の媒体としてそのまま用いてもよく、その場合は、分散媒（溶媒）の置換操作を行う必要はない。

【0032】超臨界乾燥の媒体として用いられる分散媒（溶媒）としては、臨界点以上の温度圧力の設定が容易なものが好ましいが、これに限定されない。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコールや、ジクロロジフルオロメタン、液化二酸化炭素、水等の単独系または2種以上の混合系を挙げることができる。超臨界乾燥の媒体として用いられる分散媒は、前述した疎水化処理時に用いられる溶媒と同一種類のものを用いてもよいし、それらと異なる種類のものを用いてもよい。

【0033】疎水化処理した上記ゲル状化合物を超臨界乾燥させる方法としては、特に限定されないが、例えば、変性ポリマーのゲルを液化二酸化炭素（50～60気圧程度）中に浸漬して、ゲルの含むアルコールの全部または一部を、このアルコールよりも臨界点が高い液化二酸化炭素に置換した後、二酸化炭素の単独系、または、二酸化炭素とアルコールとの混合系の超臨界条件下で乾燥する方法、あるいは、二酸化炭素との置換を行わず、溶媒として使用しているアルコールの超臨界条件下で乾燥する方法等が挙げられる。

【0034】本発明では、上記ゲル状化合物を超臨界乾燥することにより、ゲル状化合物に含まれている溶媒の臨界点または臨界点より高温高压の雰囲気中において、溶媒が除去されるので、優れた疎水性が付与された透光性を有するエアロゲル（多孔体）が得られる。このとき超臨界状態の雰囲気中では溶媒の相転移、いわゆる気化、凝縮が起こらないため、溶媒を除去する際に上記ゲル状化合物の構造体の破壊、凝集を抑制できる。このため、超臨界乾燥によって得られたシリカエアロゲルは多孔質なものとなる。また、本発明ではゲル状化合物を液相にて疎水化処理を施しておくことで、その超臨界乾燥時の寸法収縮はほとんどなく、溶媒を除去して得られるエアロゲルは軽量で、非常に性能（断熱性等）の優れたものとなる。

【0035】上述のような製法によって得られるエアロゲルは、非常に微細なシリカ粒子からなる構造体であり、その粒子径は光の波長よりはるかに小さく、及び粒子空間は空気平均自由行程よりも小さく均一なために、熱伝導率が小さく、且つ多孔体であるにもかかわらず透光性を有する。

【0036】本発明により得られる疎水性エアロゲルは、例えば、開口部での断熱材、音響材料、チェレンコフ素子、触媒担持体等の用途に有用である。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例として具体的に説明する。

【0038】＜実施例1＞ケイ酸ナトリウム水溶液（日本化学工業株式会社製、Jケイ酸ソーダ3号）を10重量部（以下部と記す）、水を16部の割合で混合した溶液（A液）と、0.95mol/L硫酸水溶液（B液）を調製した後、A液を26部、B液を16部の割合で混合し、1分間攪拌した後に、得られたゾルを円筒形の容器中に流し込んだ。このゾルを60℃で加熱してゲル化させ、ゲル状化合物を得た。

【0039】得られたゲル状化合物をpH3に調製した酸性水中に浸漬し、攪拌しながら酸性水を繰り返し交換し、24時間洗浄した。その後、蒸留水を用いて同様にゲル状化合物を24時間洗浄した。さらに、ゲル状化合物をエタノール中に浸漬し、攪拌しながらエタノールを繰り返し交換し、24時間溶媒置換を行った。

【0040】次に、1.2mol/Lヘキサメチルジシラザン（東レダウコーニングシリコン株式会社製試薬）のエタノール溶液中に浸漬し、78℃で攪拌しながら24時間疎水化処理した。その後、ゲル状化合物をエタノール中に移し、攪拌しながら、エタノールを繰り返し交換し、24時間溶媒置換を行った。

【0041】次に、このゲル状化合物を18℃、55気圧の二酸化炭素中に入れ、ゲル内のエタノールを二酸化炭素に置換する操作を2～3時間行った。その後、系内を二酸化炭素の超臨界条件である、40℃、80気圧の雰囲気とし、超臨界乾燥を約24時間行って疎水性エアロゲル試料を得た。得られた試料は、厚み10mm、直径50mmの円盤状のモノリシック体であった。

【0042】＜実施例2＞実施例1と同じケイ酸ナトリウム水溶液10部と水32部とを混合した溶液を、スチレン系の酸イオン交換樹脂（オルガノ株式会社製、アンバーライトIR-120B）が充填されたカラム内を通過させた。イオン交換樹脂層を通過させることによって得られたゾルのpH値は約8であった。このようにして得られたゾルを用いたこと以外は実施例1と同様にして疎水性エアロゲルの試料（モノリシック体）を得た。

【0043】＜実施例3＞疎水化処理剤としてヘキサメチルジシラザンの代わりにトリメチルクロロシランを用いたこと以外は実施例1と同様にして疎水性エアロゲルの試料（モノリシック体）を得た。

【0044】＜実施例4＞シリカゾルのコロイド溶液（日本化学工業株式会社製、シリカドール30S）を3部、0.028mol/L硫酸水溶液を10部の割合で混合し、1分間攪拌した後に、得られたゾルを容器中に流し込んだ。このゾルを60℃で加熱してゲル化させ、

ゲル状化合物を得た。その後、実施例1と同様にして試料（モノリシック体）を得た。

【0045】＜比較例1＞アルコキシシランを出発原料として疎水性エアロゲルを作製した。すなわち、アルコキシシランとしてテトラメトキシシランのオリゴマー（コリコート株式会社製、メチルシリケート51、平均分子量約470）、溶媒としてエタノール、水、及び触媒として15Nのアンモニア水を準備し、上記テトラメトキシシランのオリゴマーを47部、エタノールを198部、水を35部、15Nのアンモニア水を1.3部の割合で配合し、1分間攪拌して得られたゾルを容器中に流し込み、室温で1日静置してゲル状化合物を得た。得られたゲル状化合物を用いて、実施例1と同様の条件でエタノールによる溶媒置換、疎水化処理及び超臨界乾燥を行い疎水性エアロゲル（モノリシック体）を得た。

【0046】＜比較例2＞実施例1において、疎水化処理を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして試料（モノリシック体）を得た。

【0047】＜比較例3＞実施例1において、疎水化処理を行わず、また、超臨界乾燥時の分散媒を二酸化炭素の代わりにエタノールを用いて、エタノールの超臨界条件である250℃、80気圧にしたこと以外は実施例1と同様にして試料（モノリシック体）を得た。

【0048】＜評価＞実施例1～4及び比較例1～3にてそれぞれ得られたエアロゲルの試料について、耐湿試験前後のかさ密度の測定、熱伝導率および光透過率の測定を行い、また作製工程の歩留りの評価をした。また、得られた試料の形態がモノリシックである場合において、試料作製工程時の歩留りとして評価した。これらの結果を、表1に示す。

【0049】なお、各種性能評価の条件等は以下の通りである。耐湿試験は、エアロゲルを温度60℃、相対湿度90%で48時間放置した。熱伝導率は、英弘精機株式会社製、熱伝導率測定装置を用い、ASTM-C518に基づいて、20℃～40℃の熱伝導率を測定した。光透過率は、照度計（横河インスツルメンツ（株）製照度計、型番510-02）を用い、アクリルボックス中で蛍光灯を光源としてサンプル設置前後の照度を測定することにより求めた。歩留りの評価は、試料の外観（ひび割れやクラックなど）を目視観察し、外観にひび割れやクラックが認められないものを良品として、試料の良品率を試料作製工程時の歩留りとした。

【0050】

【表1】



|      | シリカ原料           | pH調整方法   | エアロゲルの<br>形態 | 水沈性 | 疎水化処理剤      | 超臨界乾燥<br>時の分岐度 | 作製工程時<br>の歩留り<br>(%) | かさ密度            |                 | 光透過率<br>(%) | 熱伝導率<br>(W/mK) |
|------|-----------------|----------|--------------|-----|-------------|----------------|----------------------|-----------------|-----------------|-------------|----------------|
|      |                 |          |              |     |             |                |                      | 耐湿試験前<br>(g/cc) | 耐湿試験後<br>(g/cc) |             |                |
| 実施例1 | ケイ酸ナトリウム        | 硫酸       | モノリシック       | あり  | ヘキサメチルジシラザン | 二酸化炭素          | 100                  | 0.108           | 0.108           | 87          | 0.014          |
| 実施例2 | ケイ酸ナトリウム        | 酸イオン交換樹脂 | モノリシック       | あり  | ヘキサメチルジシラザン | 二酸化炭素          | 95                   | 0.107           | 0.107           | 88          | 0.012          |
| 実施例3 | ケイ酸ナトリウム        | 硫酸       | モノリシック       | あり  | ヘキサメチルジシラザン | 二酸化炭素          | 95                   | 0.110           | 0.112           | 86          | 0.015          |
| 実施例4 | シリカコロイド溶液       | 硫酸       | モノリシック       | あり  | ヘキサメチルジシラザン | 二酸化炭素          | 100                  | 0.107           | 0.107           | 85          | 0.012          |
| 比較例1 | テトラメチルシランのオリゴマー | 硫酸       | モノリシック       | —   | ヘキサメチルジシラザン | 二酸化炭素          | 75                   | 0.109           | 0.110           | 91          | 0.012          |
| 比較例2 | ケイ酸ナトリウム        | 硫酸       | モノリシック       | あり  | —           | 二酸化炭素          | 90                   | 0.108           | 0.413           | 84          | 0.013          |
| 比較例3 | ケイ酸ナトリウム        | 硫酸       | モノリシック       | あり  | —           | エタノール          | 95                   | 0.112           | 0.358           | 84          | 0.014          |

【0051】表1に示す結果から、実施例1～5の試料については、耐湿試験前後でかさ密度の変化がほとんど見られないことから、水分の吸着が防止されていると言え、また熱伝導率、光透過率、歩留りのいずれも良好なものであった。これに対し、出発原料としてアルコキシシランを用いた比較例1では歩留りが悪く、疎水化処理剤による疎水化処理を行わなかった比較例2～4では耐湿試験前後でかさ密度が水分の吸着に起因して増加して

いるのがわかる。

【0052】＜実施例5＞ケイ酸ナトリウム水溶液（日本化学工業株式会社製、Jケイ酸ソーダ3号）を10部、水を32部を混合した水ガラス溶液を、スチレン系の酸イオン交換樹脂（オルガノ株式会社製、アンバーライトIR-120B）が充填されたカラム内を通過させた。このゾル200部に、2.8重量%濃度のアンモニア水を1部添加し、素早く攪拌した。このようにアンモニア水を添加することによって、ゾルのpHは6になった。なお、水ガラス溶液中のナトリウム原子のモル数と酸イオン交換樹脂の交換可能なモル数の比は1：2であった。

【0053】得られたゾル500gをシリコンオイル（東レダウコーニングシリコン株式会社製、SI200オイル：粘度20cp（温度25℃））1500g中に滴下し、5分間攪拌を継続した。ここで、使用した容器は2リットルのトルビーカー、攪拌羽根の形状は直径50mmのマリノタイプ、回転数は1050rpmであった。

得られたゲル状化合物を水で洗浄し、続いてイソプロパノールで洗浄して水をイソプロパノールで置換した。

【0054】次に、1.2mol/Lヘキサメチルジシラザン（東レダウコーニングシリコン株式会社製試薬）をイソプロパノール溶液中に溶解した疎水化処理溶液中に上記のゲル状化合物を浸漬し、78℃で攪拌しながら24時間疎水化処理した。その後、ゲル状化合物をイソプロパノール中に移し、攪拌しながら、イソプロパノールを繰り返し交換し、24時間溶媒置換を行った。

【0055】その後、疎水化処理したゲル状化合物を18℃、55気圧の二酸化炭素中に入れ、ゲル内のイソプロパノールを二酸化炭素に置換する操作を3時間行った。次いで、系内を二酸化炭素の超臨界条件である、80℃、160気圧の雰囲気とし、超臨界乾燥二酸化炭素を流通させた後、大気圧に減圧することによって、球状の疎水性エアロゲルを得た。なお、超臨界乾燥工程に要した時間は6時間であった。

【0056】＜実施例6＞超臨界乾燥でエタノールを用いた以外は実施例5と同様にして行った。超臨界乾燥は次のように行った。

【0057】得られた疎水化処理したゲル状化合物を、エタノール中に入れ、250℃、80気圧の雰囲気とした後、大気圧に減圧することによって、球状の疎水性エアロゲルを得た。なお、超臨界乾燥工程に要した時間は6時間であった。

【0058】＜比較例4＞実施例5において、疎水化処理を行わなかったこと以外は実施例5と同様にして球状のエアロゲルを得た。

【0059】＜評価＞実施例5～6及び比較例4の球状のエアロゲルについて、平均粒径を測定した。また、厚み1mmの2枚の亚克力板を12mmの間隔を介して平行に配置して中空パネルを作製し、この中空パネル内に上



13

記のようにして得られた球状のエアロゲルを充填した。充填率は65%であった。そしてこのエアロゲルを充填したパネルの光透過率と熱伝導率を上記実施例1の評価と同様にして測定した。また、実施例5～6及び比較例4の球状のエアロゲルを、60℃、90%RHの高湿雰囲気中に48時間暴露し、吸湿した。その後、上記同様に、平均粒径を測定し、また光透過率と熱伝導率を測定した。

【0060】

【表2】

10

20

30

40

14

|      | シリカ原料    | pH調整方法   | エアロゲルの<br>形態 | 水洗済 | 疎水化処理剤      | 乾燥剤の<br>成分 | 粒径          |             | 光透過率       |            | 熱伝導率          |               |
|------|----------|----------|--------------|-----|-------------|------------|-------------|-------------|------------|------------|---------------|---------------|
|      |          |          |              |     |             |            | 測定前<br>(mm) | 測定後<br>(mm) | 測定前<br>(%) | 測定後<br>(%) | 測定前<br>(W/mK) | 測定後<br>(W/mK) |
| 実施例5 | ケイ酸ナトリウム | 陽イオン交換樹脂 | 粒状           | あり  | ヘキサメチルジシラザン | 二酸化炭素      | 2.5         | 2.5         | 86         | 86         | 0.019         | 0.019         |
| 実施例6 | ケイ酸ナトリウム | 陽イオン交換樹脂 | 粒状           | あり  | ヘキサメチルジシラザン | エタノール      | 2.5         | 2.5         | 86         | 86         | 0.019         | 0.019         |
| 比較例4 | ケイ酸ナトリウム | 陽イオン交換樹脂 | 粒状           | あり  | なし          | 二酸化炭素      | 2.5         | 1.0         | 85         | 36         | 0.019         | 0.380         |

【0061】表2に示すように、疎水化処理を行っていない比較例4のものは、吸湿によって平均粒径が小さくなり、そして光透過率や熱伝導率が低下するが、疎水化処理を行った実施例5及び実施例6のものは、このような経時変化が見られなかった。

【0062】＜実施例7＞ケイ酸ナトリウム水溶液（日本化学工業株式会社製、Jケイ酸ソーダ3号）を10

15

部、水を16部の割合で混合した溶液(A液)と、0.95mol/L硫酸水溶液(B液)を調製した後、B液中にA液を攪拌しながら滴下していった。B液16部に対し、A液が26部となったところで攪拌を止め、ゾルを得た。

【0063】得られたゾル500gをシリコンオイル(東レダウコーニングシリコン株式会社製、SH200オイル:粘度20cp(温度25℃))1500g中に滴下し、5分間攪拌を継続した。ここで、使用した容器は2リットルのトルビーカー、攪拌羽根の形状は直径50mmのマリンタイプ、回転数は1050rpmであった。得られたゲル状化合物を水で洗浄し、続いてイソプロパノールで洗浄して水をイソプロパノールで置換した。

【0064】以下は実施例5と同様にして、疎水化処理、及び、超臨界乾燥を行って、球状の疎水性エアロゲルを得た。

【0065】<比較例5>実施例7において、疎水化処理を行わなかったこと以外は実施例7と同様にして球状のエアロゲルを得た。

【0066】<評価>実施例7及び比較例5の球状のエアロゲルについて、実施例5と同様にして、平均粒径、エアロゲルを充填したパネルの光透過率と熱伝導率を測定した。パネル内へのエアロゲルの充填率は65%であった。また、実施例5同様に吸湿試験を行った。

【0067】

【表3】

|      | シリカ原料    | pH調整方法 | エアロゲルの形状 | 水処理 | 疎水化処理剤     | 超臨界乾燥時の分岐比 | 初期        |           | 光透過率     |          | 熱伝導率        |             |
|------|----------|--------|----------|-----|------------|------------|-----------|-----------|----------|----------|-------------|-------------|
|      |          |        |          |     |            |            | 耐湿試験前(mm) | 耐湿試験後(mm) | 耐湿試験前(%) | 耐湿試験後(%) | 耐湿試験前(W/mK) | 耐湿試験後(W/mK) |
| 実施例7 | ケイ酸ナトリウム | 調整     | 球状       | あり  | ヘキサメチルジシラン | 二酸化炭素      | 2.5       | 2.5       | 58       | 57       | 0.021       | 0.021       |
| 比較例5 | ケイ酸ナトリウム | 調整     | 球状       | あり  | なし         | 二酸化炭素      | 2.5       | 1.1       | 57       | 35       | 0.020       | 0.382       |

【0068】表3に示すように、疎水化処理を行っていない比較例5のものは、吸湿によって平均粒径が小さくなり、そして光透過率や熱伝導率が低下するが、疎水化処理を行った実施例7のものは、このような経時変化が見られなかった。

【0069】

50 【発明の効果】本発明の疎水性エアロゲルの製法による

と、ゲル状化合物を超臨界乾燥することで多孔質構造が収縮することなく、また断熱性等の多孔質材料に特有の機能や光透過性に優れ、しかも水分の吸着に起因する上記機能の経時的な劣化が防止された疎水性エアロゲルを効率よく得ることができる。

【0070】この製法により得られる疎水性エアロゲル

は、上記の優れた機能を有するものであるため、断熱材、音響材料、光学材料等の様々な用途に有用であり、プレート状、粉状などの様々な形態で利用することができる。例えば、チェレンコフ素子、触媒担持体等の用途に利用できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 椿 健治

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内